

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-324299

(P2003-324299A)

(43)公開日 平成15年11月14日 (2003.11.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>8</sup> (参考)
H 05 K 9/00		H 05 K 9/00	M 4 F 0 7 1
C 08 J 5/18	CEQ	C 08 J 5/18	C E Q 4 J 0 0 2
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	5 E 3 2 1
5/3492		5/3492	
C 08 L 21/00		C 08 L 21/00	
		審査請求 未請求 請求項の数 7	OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002-129588(P2002-129588)

(22)出願日 平成14年5月1日(2002.5.1)

(71)出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72)発明者 遠藤 博司

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地

大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(74)代理人 100070161

弁理士 須賀 総夫

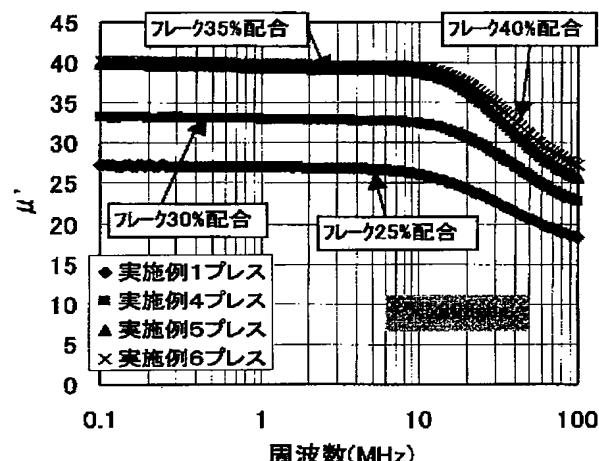
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲンフリーな難燃性電磁波抑制シートおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 軟磁性粉末をゴムのマトリクス中に分散させてシート状に成形してなる電磁波抑制シートにおいて、通常所望されるレベルの電磁波吸収性能を有し、難燃性は高いレベルに達しているが、ハロゲンフリーであること、を要求される用途に使用する電磁波抑制シートと、その製造方法を提供すること。

【解決手段】 ゴム(A)のマトリクス中に軟磁性材料の粉末(B)を分散させるとともに難燃剤(C)を添加してなり、塗工法により製造した難燃性電磁波抑制シートにおいて、難燃剤(C)として、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウム(C<sub>1</sub>)、またはメラミンおよびメラミン誘導体の一方もしくは両方(C<sub>2</sub>)を使用したもの。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴム(A)のマトリクス中に軟磁性材料の粉末(B)を分散させるとともに難燃剤(C)を添加してなり、塗工法により製造した難燃性電磁波抑制シートにおいて、難燃剤(C)として、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウム(C<sub>1</sub>)、またはメラミンおよびメラミン誘導体の一方もしくは両方(C<sub>2</sub>)を使用したことを特徴とするハロゲンフリーな難燃性電磁波抑制シート。

【請求項2】ゴム(A)が、アルキルアクリレート重合体、エチレン-アルキルアクリレート共重合体およびエチレン-酢酸ビニル-アルキルアクリレート相互重合体から選んだものであり、難燃剤(C)が、メラミンおよびメラミン誘導体の一方または両方(C<sub>2</sub>)である請求項1の難燃性電磁波抑制シート。

【請求項3】難燃剤(C)としてメラミンおよびメラミン誘導体の一方または両方(C<sub>2</sub>)を使用し、これに、難燃助剤として、赤リンおよびポリリン酸アンモニウムの一方または両方(C<sub>3</sub>)、ならびにペンタエリスリトリル、デキストリンおよびポリ酢酸ビニルの1種または2種以上(C<sub>4</sub>)を、C<sub>2</sub>単独、C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>の併用またはC<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>の併用の形で添加した請求項1の難燃性電磁波抑制シート。

【請求項4】軟磁性材料の粉末(B)が、軟磁性金属の扁平な粉末である請求項1の難燃性電磁波抑制シート。

【請求項5】ゴム(A)100重量部に対し、難燃剤(C)を220～550重量部配合した請求項1の難燃性電磁波抑制シート。

【請求項6】ゴム(A)100重量部を溶媒に溶解し、その溶液に、軟磁性材料の粉末(B)500～1500重量部と、難燃剤(C)220～550重量部とを加えて均一に分散させ、その分散液を基材上に塗布し、塗膜を乾燥させたのち、得られたシートを回収することからなる難燃性電磁波抑制シートの製造方法。

【請求項7】請求項6に記載の方法により製造された難燃性電磁波抑制シートを、1枚または2枚以上重ねて、加熱下に、面に対して垂直な方向に加圧することにより、粉末充填率を高めるとともに扁平な軟磁性粉末の配向を改善する工程を付加した難燃性電磁波抑制シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲンフリーであって、焼却処理をしたときにダイオキシンを発生するおそれがなく、かつ、高度の難燃性を備えている電磁波抑制シートとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】各種の電子機器類において、外部から来るノイズ電磁波の干渉を防いだり、外部への電磁波の放射を抑制したりする必要があるため、種々の電磁波シールドが行なわれている。その中で、簡易であり普遍性が

ある手段として好まれているものは、軟磁性金属の粉末をゴムまたはプラスチックのマトリクスの中に分散させた複合材料を、通常はシートの形状に成形してなる電磁波抑制体を使用することである。軟磁性金属の粉末としては、センダスト、パーマロイ、Fe-Cr合金、Fe-Cr-Al合金などのアトマイズ粉末、とくにそれをアトライター処理により扁平化したものが使用され、マトリクス材料としては塩素化ポリエチレンゴムが、成形性のよさと、それ自体がもつある程度の難燃性を買われて、好んで用いられている。

【0003】ところが、塩素化ポリエチレンを材料とする製品は、廃棄物となったときに焼却処理すると、有害なダイオキシンを発生する原因となる。環境への影響を重視すると、この種のハロゲン含有有機物質は、近い将来、使用が許されされなくなるか、少なくとも使用できる局面にかなり制約が加えられると考えられる。

【0004】従って、電磁波吸収体においても、ハロゲンを含有しないマトリクスを使用しなければならない。ハロゲンを含有しないゴム状材料としては、シリコーンゴムがあるものの、金属粉末と混合したときの成形性が低く、シリコーンゴムに対して多量の粉末を充填することはできないから、所望の電磁波抑制性能をもったシートを得ることが困難である。

【0005】そのほかにハロゲンを含有しないゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPD)やアクリロニトリル-バタジエンゴム(NBR)などがあるが、これらは、難燃性をもたせようとしたとき、難燃化剤としてはハロゲン化合物を使用せざるを得ず、それ以外の難燃化剤で難燃化することは困難である。

【0006】この種の電磁波抑制体に対するもうひとつの要求は、耐熱性である。最近の電子回路の高集積化に伴って、電子装置の発熱量が増大し、温度が上昇する傾向がある。そのため必然的に、電磁波抑制体もまた、耐熱性を向上させる努力がなされている。ITSなどの電磁波利用技術が自動車に適用される見通しであり、電気自動車の普及をも考え合わせると、電磁波抑制体が使用される環境は、今後いっそう高温になることが避けられない。耐熱性の要求に対して、EPDMやNBRは、応えることができない。

【0007】発明者は、ハロゲンフリーであり、ある程度の耐熱性も有する、難燃性の電磁波抑制体を開発して、すでに開示した(特開2001-308583)。そのハロゲンフリー電磁波抑制体は、軟磁性金属の粉末をゴムのマトリクス中に分散させてなる電磁波抑制体において、マトリクスとなるゴムとしてアクリルゴムを使用したことを特徴とするものである。この電磁波抑制体において難燃性を備えたものは、難燃剤として、水酸化アルミニウムおよび(または)水酸化マグネシウムを50～500phr添加したことを特徴とするものである。

【0008】水酸化アルミニウムも水酸化マグネシウムも、その難燃化作用は、火炎に接したときに脱水反応を起こし、それが吸熱反応であることに基づき温度が低下する現象を利用するものである。このため、十分な難燃効果を得ようとすると、難燃剤を多量に添加しなければならず、そのことが加工性の低下を招くという問題がある。

【0009】研究を続けた発明者は、難燃剤として、メラミンおよびその誘導体が有効であること、また、これらに難燃助剤として、赤リンおよびポリリン酸アンモニウムの一方または両方(D)、ならびにペンタエリスリトール、デキストリンおよびポリ酢酸ビニルの1種または2種以上(E)を添加することが効果的であることを見出し、これも提案した(特願2002-40926)。

【0010】電磁波抑制体の電磁波吸収性能に対する要求が高くなるにつれて、その製造技術が再検討された。性能を決定する要素は電磁波抑制体の透磁率であって、それは、軟磁性粉末の透磁率、粉末の形状とくに扁平の度合い、および粉末の充填率により左右される。主としてシートの形で使用される電磁波抑制体は、軟磁性粉末をゴムやプラスチックのマトリクス材料に混練し、ロール圧延により成形されることが多かったが、この方法によるときは、製造過程で軟磁性粉末に大きな応力がかかり、歪みが生じて透磁率が低下してしまうため、その粉末が本来もっている性能を発揮できないという弱点がある。

【0011】そこで、軟磁性粉末に対してほとんど応力をかけることなくシートの製造ができる手段として、塗工法が採用されるようになった。塗工法は、マトリクス材料であるゴムなどを適宜の溶媒に溶解した溶液を用意し、そこへ軟磁性粉末を添加して分散液とし、これを基材上に塗布して塗膜を乾燥させ、得られたシートを基材上から回収する、という技術である。塗工法によるときは、軟磁性粉末が本来有する透磁率をほとんど低下させることなく利用できるが、溶剤の気化に伴って製品シート中に気孔が生じ、粉末充填率が高くできないこと、また、性能上好ましい扁平な粉末は、シート中の配向が十分に行なわれないこと、などの弱点もあるから、加熱加圧して充填率と配向性を改善する必要がある。

### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電磁波抑制体が、通常所望されるレベルの電磁波吸収性能を有していて、難燃性は高いレベルに達しているが、ハロゲンフリーであること、を要求される用途があることからかんがみ、そうした用途に使用する電磁波抑制シートを提供すること、および、その電磁波抑制シートの製造方法を提供することにある。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の、ハロゲンフリーな難燃性電磁波抑制シートは、ゴム(A)のマトリクス

中に軟磁性材料の粉末(B)を分散させるとともに難燃剤(C)を添加してなり、前記した塗工法により製造した難燃性電磁波抑制シートにおいて、難燃剤(C)として、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウム(C<sub>1</sub>)、またはメラミンおよびメラミン誘導体の一方もしくは両方(C<sub>2</sub>)を使用したことを特徴とする。

### 【0014】

【発明の実施形態】各構成成分の配合は、ゴム(A)を基準にして示せばつぎの割合が適切である。

10 ゴム(A)：100重量部  
軟磁性粉末(B)：500～1500重量部  
難燃剤(C)

水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウム(C<sub>1</sub>)：330～550重量部  
メラミンまたはメラミン誘導体(C<sub>2</sub>)：220～550重量部

20 【0015】上記の配合割合において、軟磁性材料の粉末(B)の配合量の下限500重量部は、電磁波吸収性能を得る上で通常必要な最小の粉末量であり、上限1500重量部は、分散液を基材上に塗布する上で添加可能な最大の粉末量である。難燃剤の量は、後記する実施例で行なうUL-94垂直難燃性試験において、V0の難燃性を達成するために必要な添加量である。

30 【0016】難燃性電磁波抑制シートのマトリクス材料とするゴム(A)は、任意のものを選択できるが、耐熱性を要求される用途に向ける場合は、アクリルゴムと総称されるグループのゴムが適切である。具体的には、アルキルアクリレート重合体、エチレン-アルキルアクリレート共重合体およびエチレン-酢酸ビニル-アルキルアクリレート相互重合体から選んだゴムを使用する。これらのゴムは、加硫しても、しなくても使用できる。加硫する場合は、適宜の加硫剤や、加硫促進剤などの助剤を加える。前記の配合条件を満たす範囲内であれば、他のフィラーとして、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ホワイトカーボン、カーボンブラックなどを添加してもよい。

40 【0017】軟磁性材料の粉末(B)としては、軟磁性金属の扁平な粉末が好適であって、それにより、電磁波吸収体としての性能が高く得られる。扁平な度合いは、下記の式で定義される「扁平度」にして、10以上あることが好ましい。

扁平度=平均径/平均厚さ

ただし、平均径=(長径+短径)/2

平均厚さ=(最大厚さ+最小厚さ)/2

このような扁平粉は、溶湯アトマイズ法により製造した金属粉末を、アトライターまたはボールミルで処理して、扁平化することにより得られる。

50 【0018】難燃剤(C)としては、前記のように、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウム(C<sub>1</sub>)、メラミンおよびメラミン誘導体の一方または両方(C<sub>2</sub>)が

使用できるが、前者はより多量の添加を必要とし、それにもなって、ゴム溶液一軟磁性粉末一難燃剤の分散液の加工性、とくに塗工性が低下するから、後者の使用が有利である。メラミン誘導体としては、メラム、メレム、メロン、硫酸メラミン、メラミンシアヌレートまたはポリリン酸メラミンを挙げることができる。

【0019】メラミンおよびメラミン誘導体の一方または両方( $C_2$ )を難燃剤( $C$ )として使用した場合、前述のように、難燃助剤として、赤リンおよびポリリン酸アンモニウムの一方または両方( $C_3$ )、ならびにペンタエリスリトール、デキストリンおよびポリ酢酸ビニルの1種または2種以上( $C_4$ )を併用すると有効であることは、さきに提案した発明のハロゲンフリーな電磁波抑制体と同じである。つまり、本発明の電磁波抑制シートにおいては、難燃剤( $C$ )として、 $C_2$ の単独使用、 $C_2 + C_3$ 併用、および $C_2 + C_3 + C_4$ 併用の諸態様があり得る。

【0020】難燃助剤を使用する場合、その配合割合は、つぎの範囲から選択するとよい。

メラミンまたはメラミン誘導体( $C_2$ )：100重量部に対し、

赤リンまたはポリリン酸アンモニウム( $C_3$ )：20～50重量部

ペンタエリスリトール、デキストリンまたはポリ酢酸ビニル( $C_4$ )：10～50重量部

【0021】本発明で、難燃剤としてメラミンまたはその誘導体を使用する場合、さらに難燃助剤をも使用する場合、それらが示す難燃効果の機構は、それぞれつぎのとおりであると考えられる。

メラミンおよびその誘導体：熱により分解して、 $NO_2$ などの窒素系ガスを放出する。それが酸素濃度を低くすることで燃焼が防止される。

赤リンおよびポリリン酸アンモニウム：ポリマー物質の表面に緻密な炭化層を形成することにより、表面を不燃化させる。

ペンタエリスリトール、デキストリンおよびポリ酢酸ビニル：発泡剤の存在下にリン系の物質と反応して発泡炭化層を生成し、これが断熱作用をして内部温度の上昇を防ぎ、燃焼の継続を防ぐ。ここでは、メラミンまたはその誘導体が発泡剤の作用をする。

【0022】本発明のハロゲンフリーな難燃性電磁波抑制シートは、ハロゲンを含有しないことと、所望の難燃性を実現することに対して不利益でない限り、その他の添加剤、たとえば後記の実施例で挙げる、耐久性を高めるための老化防止剤や、加工性を良好にするための滑剤などを、任意に加えることができる。

【0023】上述の難燃性電磁波抑制シートを製造する本発明の方法は、ゴム(A)100重量部を溶媒に溶解

し、その溶液に、軟磁性材料の粉末(B)500～1500重量部と、難燃剤(C)220～550重量部とを加えて均一に分散させ、その分散液を基材上に塗布し、塗膜を乾燥させたのち、得られたシートを回収することからなる。ゴムを溶解する溶媒は、乾燥後のシートには存在しないから、その量はシートの特性に直接の影響を与えない。したがって、分散液の塗布に適した粘度となるように、その量をえらべよ。

【0024】この方法で製造した難燃性電磁波抑制シートは、前述のように、そのままで軟磁性粉末の充填率が低かったり、扁平な軟磁性粉末の配向度が低かったりするから、これらを改善するために、加熱加圧を行なうことが望ましい。すなわち、上記の方法により製造された難燃性電磁波抑制シートを、1枚または2枚以上重ねて、加熱下に、面に対して垂直な方向に加圧すること工程を付加することである。加熱加圧は、プレス装置または圧延ロールを使用して実施できる。温度は、ゴムが劣化しない限度で高い方が好ましい。アクリルゴムであれば、170℃近辺が適当である。圧力は、30kg/cm<sup>2</sup>以上あれば効果がある。

【0025】塗工法により製造すると、得られる電磁波抑制シートの厚さは、100μm程度である。実用されるシートの厚さは、数十μmから数mmとさまざまであり、厚いものが必要な場合は、2枚以上を重ねて接着するか、上記の加熱加圧により貼り合わせる。

【0026】

【実施例】下記の材料を用意した。

軟磁性粉末：センダスト(Fe-9.5Si-5Al合金)の溶湯をガス噴霧し、得られた粉末をアトライターで扁平化処理したのち、800℃×1時間の焼鈍処理をしたもの。厚さ1～2μm、粒径1.5～3.0μmの扁平粉。

ゴム溶液：エチレンアクリルゴム「ベーマックG」(三井デュポンケミカル製のエチレン-メチルメタクリレート共重合体)100重量部を、トルエン1538重量部に溶解したもの。

難燃剤：水酸化アルミニウム「ハイジライト」(昭和電工製)およびメラミン。

【0027】【実施例1～6および比較例1】表1に示す割合(重量部)になるように、軟磁性粉末、ゴム溶液および難燃剤を配合し、得られた分散液を、基材として用いたポリエチルフィルムの上に塗布した。塗布厚さは、ドクターブレードにより0.2mmに調整した。塗膜を自然乾燥させたのち、基材から引き剥がして回収した。得られたシートは、厚さが約0.1mmであった。

【0028】表1

	軟磁性粉末： センダスト フレーク	ゴム： エチレンア クリルゴム	溶媒： トルエン	難燃剤	
				水酸化アル ミニウム	メラミン
実施例1	692	100	1538	—	308
実施例2	615	100	1538	—	250
実施例3	692	100	1538	481	—
実施例4	885	100	1538	—	308
実施例5	1115	100	1538	—	308
実施例6	1365	100	1538	—	308
比較例1	538	100	1538	—	200

【0029】これらのシートの一部を15枚重ねてプレス装置に入れ、温度170℃、圧力2トン/cm<sup>2</sup>でプレスした。厚さ0.8mmの一体になったシートを得た。

【0030】プレス処理の前後において、難燃性電磁波抑制シートの難燃性を評価した。評価は、UL94が定める垂直式試験法に従い、

t1：10秒間の第一接炎後、燃焼した時間(秒)

を測定し、サンプル各5個うちの最大値をとって合計した。その値が10秒に達しない場合は、難燃性V0が達成できたとした。評価のデータを、表2に示す。表2には、軟磁性粉末の配合量を容積%であらわした数値、および難燃剤の配合量をphrであらわした数値を、あわせて示した。

20 【0031】表 2

t2：10秒間の第二接炎後、燃焼した時間(秒)

	粉末 容積%	難燃剤 phr	t1, t2の最大値		UL94難燃性	
			プレス前	プレス後	プレス前	プレス後
実施例1	25	308	0	0	V0	V0
実施例2	25	250	0	22	V0	なし
実施例3	25	481	0	9	V0	V0
実施例4	30	308	0	3	V0	V0
実施例5	35	308	0	0	V0	V0
実施例6	40	308	0	0	V0	V0
比較例1	25	200	燃焼継続	燃焼継続	なし	なし

【0032】実施例4～6の電磁波抑制シートであって、プレス処理をする前のものについて、周波数100KHz～100MHz(0.1～100MHz)の領域において、電磁波吸収性能の尺度となる、比透磁率の実部( $\mu'$ )を測定した。その結果を図1のグラフに示す。さらに、実施例1および実施例4～6の電磁波抑制シートであって、プレス処理をした後のものについて、同じく周波数100KHz～100MHzの領域において、比透磁率の実部( $\mu'$ )を測定した。その結果を図2のグラフに示す。

【0033】図1(プレス前)のデータによれば、この電磁波抑制シートは1MHz以下の低周波数領域から数10MHzの高周波領域に至るまで、 $\mu'$ にして、20～25から約15までの値を維持している。図2(プレス後)のデータは、同じ周波数領域において、 $\mu'$ の値

が25～40から20～25の範囲にあることを示している。両者を対比すると、プレスにより透磁率が増大し、電磁波抑制シートとしての性能が向上することが認められる。

40 【0034】【比較例2および3】軟磁性粉末として実施例と同じセンダスト扁平粉末を、また、ゴムとして実施例と同じエチレンアクリルゴム「ベーマックG」を使用し、難燃剤メラミンとともに、表3に示す配合(重量部)で、従来の混練一ロール圧延の方法で、厚さが1.0mmの電磁波抑制シートに成形した。これらのシートについても実施例と同じ難燃性評価を行なった。その結果を、表3に併せて示す。比較例2および3についても、実施例と同じく、比透磁率の実部( $\mu'$ )を測定した。得られたグラフを、図3に示す。

【0035】表 3

	粉末(センダ ストフレーク)	ゴム	難燃剤 メラミン	UL 94 難燃性
比較例2	690	100	60	VO
比較例3	1200	100	70	VI

【0036】表3および図3によれば、比較例2は、難燃性においてVOを達成したが、透磁率は低く、電磁波抑制シートとしての性能は不満足である。比較例3は、それより透磁率が高いが、難燃性はVIに止まった。比較例2より3の方が、難燃剤の添加量が多いが、軟磁性粉末が多量であることを考えると、相対的に難燃剤の濃度は低いことになるのが、このような成績になった理由と解される。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明のハロゲンフリーな難燃性電磁波抑制シートは、シートの製造技術として塗工法を採用したから、軟磁性粉末が本来持つ高い透磁率を加工工程で損なうことなく発揮させることができ、したがって、シートに要求される電磁波吸収性能が通常のレベルであれば、相対的に少ない量の軟磁性粉末を存在させることでも、その要求を満たすことができ、多量の難燃剤を添加して、高度の難燃性すなわちUL 94においてVO規格を満たす、高い難燃性をシートに与えることができる。

【0038】ハロゲンフリーであるということは、使用済みとなった電磁波抑制シートを焼却処理しても、ダイ

オキシンが発生する原因とならない。ゴムとして耐熱性の高いアクリルゴムを使用すれば、広い温度範囲（連続使用可能な温度が140～160℃）にわたって使用可能な電磁波抑制シートが製造できる。このようにして本発明の電磁波抑制シートは、電子機器の小型化・高密度化の要請に応えることができる。

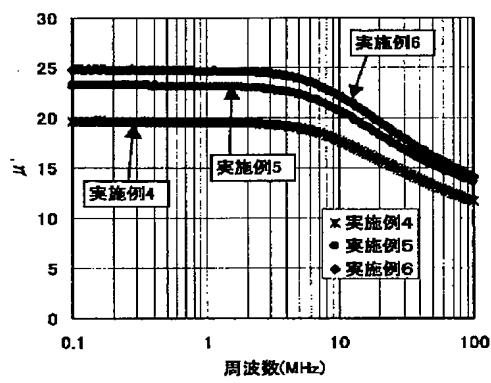
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例のデータであって、実施例4～6の電磁波抑制シート（プレス処理前）の、周波数領域0.1～100MHzにおける比透磁率の実部（ $\mu'$ ）の値を実測して得たグラフ。

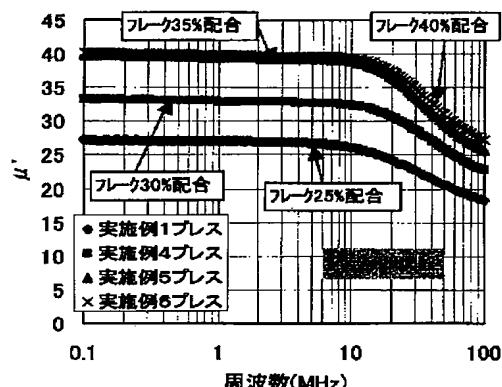
【図2】 本発明の実施例のデータであって、実施例1および4～6の電磁波抑制シート（プレス処理後）の、周波数領域0.1～100MHzにおける比透磁率の実部（ $\mu'$ ）の値を実測して得たグラフ。

【図3】 本発明の比較例のデータであって、比較例2および3の電磁波抑制シートの、周波数領域0.1～100MHzにおける比透磁率の実部（ $\mu'$ ）の値を実測して得たグラフ。

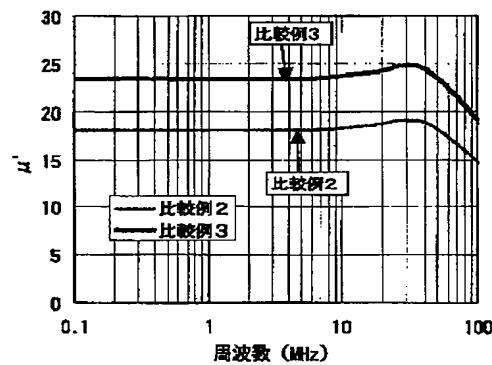
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA15X AA33X AA76 AB12  
AB17 AC12 AE07 AE14 AF41  
BB02 BC01  
4J002 BB061 BG041 DA057 DC006  
DE077 DE147 EU187 FD137  
FD206  
5E321 BB33 BB53 GG11

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-324299

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

H05K 9/00  
 C08J 5/18  
 C08K 3/22  
 C08K 5/3492  
 C08L 21/00

(21)Application number : 2002-129588

(71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD

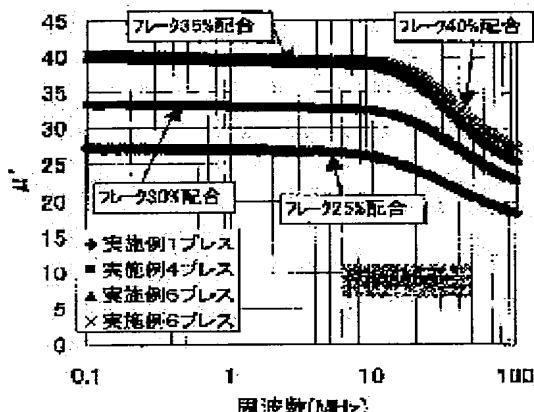
(22)Date of filing : 01.05.2002

(72)Inventor : ENDO HIROSHI

## (54) HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT ELECTROMAGNETIC WAVE SUPPRESSING SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electromagnetic wave suppressing sheet which has electromagnetic wave absorption performance of a normally desired level and used for an application halogen-free properties are required which flame retardancy has reached a high level, in the sheet molded in a sheet-like state formed by dispersing a soft magnetic powder in a rubber matrix, and to provide a method for manufacturing the same.



SOLUTION: In the flame retardant electromagnetic wave suppressing sheet manufactured by a coating method by dispersing the soft magnetic material powder (B) in the rubber (A) matrix and adding a flame retardant (C) as the retardant (C); aluminum hydroxide or magnesium hydroxide (C1) or one or both (C2) of a melamine and a melamine derivative are used.

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] In a fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet which added fire retardant (C) while distributing powder (B) of soft magnetic materials in a matrix of rubber (A), and was manufactured by a coating method, A halogen-free fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet characterized by aluminium hydroxide, magnesium hydroxide (C<sub>1</sub>) or melamine, and a melamine derivative using on the other hand or both (C<sub>2</sub>) as fire retardant (C).

[Claim 2] Rubber (A) chooses out of an alkyl acrylate polymer, an ethylene-alkyl acrylate copolymer, and both ethylene-acetic acid vinyl-alkyl acrylate polymer, A fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet of claim 1 whose fire retardant (C) is both melamine, and both [ one side or ] (C<sub>2</sub>).

[Claim 3] Melamine and a melamine derivative use on the other hand or both (C<sub>2</sub>) as fire retardant (C), and to this as a fire-resistant auxiliary agent, On the other hand, red phosphorus and ammonium polyphosphate Or both (C<sub>3</sub>), And one sort of pentaerythritol, dextrin, and polyvinyl acetate, or two sorts or more (C<sub>4</sub>), A fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet of claim 1 added in a form of concomitant use of C<sub>2</sub> independence and C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>, or concomitant use of C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>.

[Claim 4] A fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet of claim 1 whose powder (B) of soft magnetic materials is flat powder of soft magnetism metal.

[Claim 5] A fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet of claim 1 which carried out 220-550 weight-section combination of the fire retardant (C) to rubber (A) 100 weight section.

[Claim 6] A manufacturing method of an electromagnetic wave suppression sheet characterized by comprising the following.

Rubber (A) 100 weight section is dissolved in a solvent, and they are the powder (B) 500 of soft magnetic materials - 1500 weight sections to the solution.

Obtained sheets are collected, after adding the fire retardant (C) 220 - 550 weight sections, making it distribute uniformly, applying the dispersion liquid on a substrate and drying a coat.

[Claim 7] A manufacturing method of a fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet which added a process of improving orientation of flat soft magnetism powder while raising a powder filling factor for a fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet manufactured by a method according to claim 6 one sheet or by piling up two or more sheets and pressurizing in the vertical direction to a field under heating.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electromagnetic wave suppression sheet which there is no possibility of generating dioxin and is provided with advanced fire retardancy, and its manufacturing method, when it is halogen-free and incineration processing is carried out.

[0002]

[Description of the Prior Art] In various kinds of electronic equipment, since it is necessary to prevent interference of the noise electromagnetic waves which come from the outside, or to control radiation outside of electromagnetic waves, various electromagnetic wave shields are performed. In it, it is simple and what is liked as a means with universality is using the electromagnetic wave repressor which usually fabricates the composite material which distributed the powder of soft magnetism metal in the matrix of rubber or a plastic in the shape of a sheet. As powder of soft magnetism metal, Sendust, a permalloy, Fe-Cr alloy, Atomization powder, such as a Fe-Cr-aluminum alloy, especially the thing which flattened it by attritor processing are used, and as a charge of a matrix material, the merit of a moldability and a certain amount of fire retardancy which itself has are bought, and chlorinated polyethylene rubber is fond, and is used.

[0003] However, if a product made from chlorinated polyethylene carries out incineration processing when it becomes waste, it will become the cause of generating harmful dioxin. Serious consideration of the influence on environment will consider this kind of containing halogen organic substance that restrictions will be considerably added to the aspect of affairs which use will not be allowed and carried out or can be used at least in the near future.

[0004] Therefore, the matrix which does not contain halogen must be used also in an electromagnetic wave absorber. As a rubber-like material which does not contain halogen, although there is silicone rubber, a moldability when it mixes with metal powder is low, and since it cannot be filled up with a lot of powder to silicone rubber, it is difficult [ it ] to obtain a sheet with the desired electromagnetic wave control performance.

[0005] In addition, as rubber which does not contain halogen, although there are ethylene propylene rubber rubber (EPDM), an acrylonitrile butadiene rubber (NBR), etc., the time of these giving fire retardancy -- as a flameproofing agent -- a halogenated compound -- not using it -- it is difficult not to obtain but to carry out flameproofing by the other flameproofing agent.

[0006] Another demand to this kind of electromagnetic wave repressor is heat resistance. With high integration of the latest electronic circuit, the calorific value of an electronic device increases and there is a tendency for temperature to rise. Therefore, efforts for an electromagnetic wave repressor to also raise heat resistance are made inevitably. If electromagnetic wave use art, such as ITS, is expected to be applied to a car and also takes the spread of electromobiles into consideration, it will not be avoided that the environment where an electromagnetic wave repressor is used will be an elevated temperature further from now on. Neither EPDM nor NBR can respond to a heat-resistant demand.

[0007] The artificer developed the fire-resistant electromagnetic wave repressor which it is halogen-free and also has a certain amount of heat resistance, and already indicated (JP,2001-308583,A). In the electromagnetic wave repressor which makes it come to distribute the powder of soft magnetism metal in the matrix of rubber, the halogen free electromagnetic wave repressor used acrylic rubber as rubber used as a matrix. What was provided with fire retardancy in this electromagnetic wave repressor carried out

50–500phr addition of aluminium hydroxide and (or) the magnesium hydroxide as fire retardant.

[0008] The flameproofing operation starts dehydration, when a flame is touched, and aluminium hydroxide and magnesium hydroxide use the phenomenon in which temperature falls based on it being an endoergic reaction. For this reason, when it is going to acquire sufficient fire-resistant effect, fire retardant must be added so much and there is a problem that that causes the fall of processability.

[0009] The artificer who continued research has effective melamine and its derivative as fire retardant, On the other hand, red phosphorus and ammonium polyphosphate as a fire-resistant auxiliary agent to these Or both (D), And it found out that it was effective to add one sort of pentaerythritol, dextrin, and polyvinyl acetate or two sorts or more (E), and this was also proposed (application for patent 2002-40926).

[0010] The production technology was re-evaluated as the electromagnetic-wave-absorbing performance requirement of the electromagnetic wave repressor became high. The element which opts for performance is the amplitude permeability of an electromagnetic wave repressor, and it is influenced by the amplitude permeability of soft magnetism powder, powdered shape especially a flat degree, and the powdered filling factor. Although the electromagnetic wave repressor used mainly in the form of a sheet kneaded soft magnetism powder in the charge of a matrix material of rubber or a plastic and it was fabricated by roll pressure Nobu in many cases, Since big stress is applied to soft magnetism powder in a manufacturing process, distortion arises and amplitude permeability falls when based on this method, there is a weak point where the performance which that powder originally has cannot be demonstrated.

[0011] Then, a coating method came to be adopted as a means which can perform manufacture of a sheet, without almost applying stress to soft magnetism powder. A coating method is the art of preparing the solution which dissolved the rubber etc. which are charges of a matrix material in the proper solvent, adding soft magnetism powder there, considering it as dispersion liquid, applying this on a substrate, drying a coat, and collecting the obtained sheets from on a substrate. When based on a coating method, can use, without soft magnetism powder reducing most amplitude permeability which it originally has, but. A stoma arises in a product sheet with evaporation of a solvent, and since there are also weak points, like orientation in the inside of a sheet is not performed enough, it is necessary on that a powder filling factor is not made highly and performance to carry out heat pressing and, as for desirable flat powder, to improve a filling factor and a stacking tendency.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the purpose of this invention has the electromagnetic-wave-absorbing performance of a level of usually asking for an electromagnetic wave repressor and fire retardancy has reached the high level, It is in providing the electromagnetic wave suppression sheet used for such a use in view of there being a use required to halogen-be-free, and providing the manufacturing method of the electromagnetic wave suppression sheet.

[0013]

[Means for Solving the Problem] A fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet without halogen of this invention, In a fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet which added fire retardant (C) and was manufactured by the coating method while distributing powder (B) of soft magnetic materials in a matrix of rubber (A), As fire retardant (C), aluminium hydroxide, magnesium hydroxide (C<sub>1</sub>) or melamine, and a melamine derivative used on the other hand or both (C<sub>2</sub>).

[0014]

[Embodiment of the Invention] If combination of each constituent is shown on the basis of rubber (A), the following rate is suitable for it.

Rubber (A): The 1500 [ :500 – ] weight-section fire-retardant [ 100 weight-section soft magnetism powder (B) ] (C) aluminium hydroxide or magnesium hydroxide ( $C_1$ ): 330 – 550 weight-section melamine or melamine derivative ( $C_2$ ) : 220 to 550 weight section [0015] In the above-mentioned blending ratio, when minimum 500 weight section of the loadings of the powder (B) of soft magnetic materials obtains electromagnetic-wave-absorbing performance, it is the minimum, usually required powder quantity, and maximum 1500 weight section is the maximum powder quantity that can be added when applying dispersion liquid on a substrate. In the UL-94 vertical fire retardancy examination done in the example which carries out a postscript, the quantity of fire retardant is an addition required in order to attain the fire retardancy of V0.

[0016] Although arbitrary things can be chosen, when turning to the use of which heat resistance is required, a group's rubber named acrylic rubber generically is suitable for the rubber (A) made into the charge of a matrix material of a fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet. Specifically, the rubber chosen from the alkyl acrylate polymer, the ethylene-alkyl acrylate copolymer, and both the ethylene-acetic acid vinyl-alkyl acrylate polymer is used. Such rubbers can be used even if are vulcanized, and it does not carry out. When it vulcanizes, a proper vulcanizing agent and auxiliary agents, such as a rubber accelerator, are added. As long as it is within the limits which fulfills the aforementioned combination conditions, calcium carbonate, talc, clay, white carbon, carbon black, etc. may be added as other fillers.

[0017] As powder (B) of soft magnetic materials, the flat powder of soft magnetism metal is preferred, and, thereby, the performance as an electromagnetic wave absorber is obtained highly. As for a flat degree, it is preferred that it is made the "flakiness" defined by the following formula, and there are ten or more.

flakiness = pitch-diameter/— average thickness — pitch diameter = (major-axis + minor axis) / 2 — average thickness — = (maximum thickness — + minimum thickness) / 2 — such flat powder is obtained by processing and flattening the metal powder manufactured with the molten metal atomizing method with attritor or a ball mill. [ however, ]

[0018] As fire retardant (C), as mentioned above, although both aluminium hydroxide or magnesium hydroxide ( $C_1$ ), melamine, and both [ one side or ] ( $C_2$ ) can be used, Since a lot of addition is needed and the processability, especially coating nature of dispersion liquid of rubber solution-soft magnetism powder-fire retardant fall in connection with it, the latter use of the former is advantageous. As a melamine derivative, MERAMU, MEREMU, a melon, sulfuric acid melamine, melamine cyanurate, or melamine polyphosphoric acid can be mentioned.

[0019] When [ of melamine and a melamine derivative ] on the other hand or both ( $C_2$ ) are used as fire retardant (C), as mentioned above, On the other hand as a fire-resistant auxiliary agent, red phosphorus and ammonium polyphosphate Or both ( $C_3$ ), And it is the same as an electromagnetic wave repressor without halogen of the invention proposed previously that it is effective in using together one sort of pentaerythritol, dextrin, and polyvinyl acetate or two sorts or more ( $C_4$ ). That is, in the electromagnetic wave suppression sheet of this invention, there may be many modes of the single use of  $C_2$ ,  $C_2+C_3$  concomitant use, and  $C_2+C_3+C_4$  concomitant use as fire retardant (C).

[0020]When using a fire-resistant auxiliary agent, the blending ratio is good to choose from the following range.

Melamine or a melamine derivative (C<sub>2</sub>): It is ten to red phosphorus or ammonium polyphosphate (C<sub>3</sub>):20 – 50 weight-section pentaerythritol, dextrin, or polyvinyl acetate (C<sub>4</sub>):50 weight section to 100 weight sections.

[0021]It is thought that the mechanism of the fire-resistant effect which they take is as follows, respectively when using melamine or its derivative as fire retardant and also using a fire-resistant auxiliary agent further by this invention.

Melamine and its derivative: Heat decomposes and emit nitrogen system gas, such as NO<sub>2</sub>. Combustion is prevented because it makes an oxygen density low.

Red phosphorus and ammonium polyphosphate: Make the surface incombustibility-ize by forming a precise carbonization layer in the surface of a polymer substance.

Pentaerythritol, dextrin, and polyvinyl acetate: Generate a foaming carbonization layer in response to the bottom of existence of a foaming agent with the substance of the Lynn system, and this carries out a heat insulation operation, prevents the rise of internal temperature, and prevents continuation of combustion. Here, melamine or its derivative carries out an operation of a foaming agent.

[0022]The fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet without halogen of this invention, To not containing halogen and realizing desired fire retardancy, unless it is disadvantageous, the antiaging agent for improving endurance mentioned with other additive agents, for example, the after-mentioned example, lubricant for making processability good, etc. can be added arbitrarily.

[0023]This invention which manufactures an above-mentioned fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet is characterized by a method comprising the following.

Rubber (A) 100 weight section is dissolved in a solvent, and they are the powder (B) 500 of soft magnetic materials – 1500 weight sections to the solution.

The obtained sheets are collected, after adding the fire retardant (C) 220 – 550 weight sections, making it distribute uniformly, applying the dispersion liquid on a substrate and drying a coat.

Since the solvent which dissolves rubber does not exist in the sheet after desiccation, the quantity does not have direct influence on the characteristic of a sheet. Therefore, \*\*\*\*\* is good in the quantity so that it may become viscosity suitable for spreading of dispersion liquid.

[0024]As mentioned above, as it is, as for the fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet manufactured by this method, since the filling factor of soft magnetism powder is low or the amount of preferred orientation of flat soft magnetism powder is low, in order to improve these, it is desirable to perform heat pressing. That is, it is adding one sheet or a pressurizing [ pile up two or more sheets and / to a field / in the vertical direction ]-under heating process for the fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet manufactured by the above-mentioned method. Heat pressing can be carried out using a press device or a reduction roll. The temperature of the higher one is preferred in the limit where rubber does not deteriorate. If it is acrylic rubber, nearly 170 \*\* is suitable. It is effective if there is a pressure of more than 30 kg/cm<sup>2</sup>.

[0025]When it manufactures by a coating method, the thickness of the electromagnetic wave suppression sheet obtained is about 100 micrometers. When the thickness of the sheet used is as various as several millimeters from tens of micrometers and a thick thing is required, two or more sheets are pasted up in piles,

or it pastes together by the above-mentioned heat pressing.

[0026]

[Example] The following material was prepared.

Soft-magnetism powder: What carried out the annealing process of 800 \*\*x 1 hour after carrying out flat processing of the powder obtained by carrying out gas spraying of the molten metal of Sendust (Fe-9.5Si-5 aluminum alloy) by attritor. With 1-2 micrometers in thickness, and a particle diameter of 15-30 micrometers flat powder.

Rubber solution: What dissolved ethylene acrylic rubber "Mac G" (ethylene-methyl methacrylate copolymer by Mitsui E. I. du Pont de Nemours Chemical) 100 weight section in toluene 1538 weight section.

Fire retardant: Aluminium hydroxide "HAIJI light" (made by Showa Denko), and melamine.

[0027] [Examples 1-6 and comparative example 1] Soft magnetism powder, a rubber solution, and fire retardant were blended, and were applied on polyester film using the obtained dispersion liquid as a substrate so that it might become a rate (weight section) shown in Table 1. The doctor blade adjusted spreading thickness to 0.2 mm. After carrying out natural seasoning of the coat, it tore off and collected from the substrate. The obtained sheet was about 0.1 mm in thickness.

	軟磁性粉末： センダスト フレーク	ゴム： エチレンア クリルゴム	溶媒： トルエン	難燃剤	
				水酸化アル ミニウム	メラミン
実施例 1	692	100	1538	—	308
実施例 2	615	100	1538	—	250
実施例 3	692	100	1538	481	—
実施例 4	885	100	1538	—	308
実施例 5	1115	100	1538	—	308
実施例 6	1365	100	1538	—	308
比較例 1	538	100	1538	—	200

[0028]Table 1

[0029] Some of these 15 sheets were piled up, and it put into the press device, and pressed by the temperature of 170 \*\*, and pressure <sup>2</sup> of 2 t/cm. The 0.8-mm-thick united sheet was obtained.

[0030] Before and after the press process, the fire retardancy of the fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet was evaluated. time (second) which burned after the first approaching flame for [ t ] 1:10 seconds in accordance with the perpendicular style examining method UL94 defines evaluation Time which burned after the second approaching flame for [ t ] 2:10 seconds (second)

It measured, and five samples took and totaled the inner maximum each. When the value did not reach at 10 seconds, it was presupposed that fire-resistant V0 has been attained. The data of evaluation is shown in Table 2. In accordance with the numerical value which expressed the loadings of soft magnetism powder with capacity %, and the numerical value which expressed the loadings of fire retardant with phr, it was

shown in Table 2.

	粉末 容積%	難燃剤 p h r	t 1, t 2 の最大値		UL 94 難燃性	
			プレス前	プレス後	プレス前	プレス後
実施例 1	25	308	0	0	V0	V0
実施例 2	25	250	0	22	V0	なし
実施例 3	25	481	0	9	V0	V0
実施例 4	30	308	0	3	V0	V0
実施例 5	35	308	0	0	V0	V0
実施例 6	40	308	0	0	V0	V0
比較例 1	25	200	燃焼継続	燃焼継続	なし	なし

[0031]Table 2

[0032]It is an electromagnetic wave suppression sheet of Examples 4–6, and the real part ( $\mu'$ ) of relative permeability which serves as a measure of electromagnetic-wave-absorbing performance about the thing before carrying out a press process in a field with a frequency of 100 kHz – 100 MHz (0.1–100 MHz) was measured. The result is shown in the graph of drawing 1. It is an electromagnetic wave suppression sheet of Example 1 and Examples 4–6, and, similarly the real part ( $\mu'$ ) of relative permeability was measured in the field with a frequency of 100 kHz – 100 MHz about the thing after carrying out a press process. The result is shown in the graph of drawing 2.

[0033]According to the data of drawing 1 (before a press), from a low frequency region of 1 MHz or less to several 10-MHz high frequency region, this electromagnetic wave suppression sheet is made into  $\mu'$ , and is maintaining the values from 20–25 to about 15. It is shown that the data of drawing 2 (after a press) has a value of  $\mu'$  in the range of 25–40 to 20–25 in the same frequency domain. If both are contrasted, amplitude permeability will increase with a press and it will be accepted that the performance as an electromagnetic wave suppression sheet improves.

[0034][Comparative examples 2 and 3] Use the same Sendust flat powder as an example as rubber as soft magnetism powder again, and the same ethylene acrylic rubber "Bex Mac G" as an example with fire retardant melamine. It fabricated by the combination (weight section) shown in Table 3 to the 1.0-mm-thick electromagnetic wave suppression sheet by conventional kneading-roll pressure Nobu's method. The fire-resistant evaluation same also about these sheets as an example was performed. The result is combined with Table 3 and shown. The real part ( $\mu'$ ) of relative permeability was measured about the comparative examples 2 and 3 as well as an example. The obtained graph is shown in drawing 3.

	粉末(センド ストフレーク)	ゴム	難燃剤 メラミン	UL 94 難燃性
比較例 2	690	100	60	V0
比較例 3	1200	100	70	V1

[0035]Table 3

[0036]According to Table 3 and drawing 3, although V0 was attained in fire retardancy, the comparative example 2 of amplitude permeability is low, and is dissatisfied. [ of the performance as an electromagnetic

wave suppression sheet] Although the comparative example 3 had amplitude permeability higher than it, fire retardancy stopped at V1. Although the addition of fire retardant has more 3 than the comparative example 2, considering that soft magnetism powder is abundant, the concentration of fire retardant is relatively understood as the reason from which it became such results that it will be low.

[0037]

[Effect of the Invention] The fire-resistant electromagnetic wave suppression sheet without halogen of this invention, Since the coating method was adopted as production technology of a sheet, if the electromagnetic-wave-absorbing performance which can demonstrate, without spoiling the high amplitude permeability which soft magnetism powder originally has by a work process, therefore is required of a sheet is the usual level, The high fire retardancy which can fill the demand, adds a lot of fire retardant, and fulfills V0 standard also by making a small quantity of soft magnetism powder exist relatively in advanced fire retardancy, i.e., UL94, can be given to a sheet.

[0038] That it is halogen-free does not become a cause which dioxin generates, even if it carries out incineration processing of the electromagnetic wave suppression sheet used as used. If heat-resistant high acrylic rubber is used as rubber, an usable electromagnetic wave suppression sheet can be manufactured over a wide temperature requirement (the temperature in which continuous use is possible is 140–160 \*\*). Thus, the electromagnetic wave suppression sheet of this invention can respond to the request of a miniaturization and densification of electronic equipment.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The graph which is data of the example of this invention, and surveyed and obtained the value of the real part ( $\mu'$ ) of the relative permeability in 0.1–100 MHz of frequency domains of the electromagnetic wave suppression sheet (before a press process) of Examples 4–6.

[Drawing 2] The graph which is data of the example of this invention, and surveyed and obtained the value of the real part ( $\mu'$ ) of the relative permeability in 0.1–100 MHz of frequency domains of Example 1 and the electromagnetic wave suppression sheet (after a press process) of 4–6.

[Drawing 3] The graph which is data of the comparative example of this invention, and surveyed and obtained the value of the real part ( $\mu'$ ) of the relative permeability in 0.1–100 MHz of frequency domains of the electromagnetic wave suppression sheet of the comparative examples 2 and 3.

---

[Translation done.]